

УДК 666.213

О.В. САВВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

О.В. БАБИЧ, аспірант, НТУ «ХПИ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІУ НА ТКЛР БІОСУМІСНИХ СТЕКОЛ СИСТЕМИ

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{RO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$

В статті досліджено вплив кристалізаційної здатності стекол системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{RO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ на їх ТКЛР. Визначено, що для забезпечення високих експлуатаційних характеристик ситалів для кісткового ендопротезування на основі дослідних стекол необхідною умовою є забезпечення їх ТКЛР в межах $86-98 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, зокрема, за рахунок кристалізації гідроксиапатиту.

В статье исследовано влияние кристаллизационной способности стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{RO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ на их ТКЛР. Определено, что для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик ситаллов для костного эндопротезирования на основе исследуемых стекол необходимым условием является обеспечения их ТКЛР в пределах $86-86 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, в частности, за счет кристаллизации гидроксиапатита.

In articles influence of crystallization abilities of glasses in system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{RO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ on them CTE is investigated. It is defined, that for maintenance of high operational characteristics of vitreous ceramic materials for bone endoprosthesis on the basis of research glasses a necessary condition is their CTE maintenance in limits $86-86 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, in particular, at the expense of gidroxyapatite crystallization.

Вступ. При створенні біосумних стекол та склокристалічних матеріалів на їх основі важливим є їх відповідність комплексу наступних вимог: медико-біологічних, хімічних, механічних та технологічних. До важливих експлуатаційних характеристик, які пред'являються до вказаних видів матеріалів, відносяться термічні властивості, зокрема температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР). Забезпечення необхідних показників ТКЛР для біосумних стекол дозволить отримувати на їх основі ситали для імплантатів з необхідним комплексом властивостей.

За даними Саркісова П.Д. [1] значення ТКЛР для наступних видів матеріалів, які використовуються в кістковому ендопротезуванні складає: для титанового сплаву – $99 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, для корундової кераміки – $(60-80) \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$, для біоситалів – $(80-100) \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$.

Синтез біосумних стекол та ситалів проводять на основі кальцій фосфатних, кальційсилікофосфатних або кальційалюмофосилікофосфатних систем з метою кристалізації в них фосфатів кальцію – основної мінералогічної складової кісткової тканини. В залежності від співвідношення $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ в даних стеклах можуть бути одержані кристалічні фази з різними фізико-хімічними показниками. Так, при підвищенні даних стеклах співвідношення $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ від 1

до 1,7 розчинність зменшується, а ТКЛР зростає. Для склокристалічних матеріалів результуючий ТКЛР залежить від кількісного співвідношення фаз і, зокрема, від кількості склоподібної фази, що залишилася в ситалі. Крім того, на температурну зміну цього коефіцієнту впливають поліморфні перетворення. Сумарний ТКЛР полікристалічного матеріалу є усередненою величиною від алгебраїчного додавання ТКЛР різних фаз, які складають цю систему. Так, для хімічних елементів фосфору та для кальцію ТКЛР складає відповідно $37,6 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ та $220 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ в температурному інтервалі 0 – 300 °С; для гідроксіпатиту (ГАП) значенням даного показника складає $138 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ [2, 3]. Окрім фосфатів кальцію в даних стеклах після варки та термообробки можуть кристалізуватися інші фази, які будуть значно впливати на властивості кінцевого матеріалу [4]. Наприклад, кристалічні фази кварцу та кристобаліту значно підвищують ТКЛР, так як мають достатньо високі значення ТКЛР в температурному інтервалі 20 – 600 °С відповідно $237 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ та $271 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, рутил має власний ТКЛР близько $78 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, воластоніт – $94 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ в температурному інтервалі 100 – 200 °С, циркон – $42 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ [5], $ZrTiO_4$ – $58 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, для моноклінного ZrO_2 з розміром часток 0,1 мкм – $13 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ [6]. В цілому фосфатні стекла характеризуються більш високими показниками ТКЛР, аніж силікатні стекла, що пов'язано з їх структурою [7].

Метою даної роботи є дослідження впливу кристалізаційної здатності біосумісних стекол системи $Na_2O-CaO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ на їх ТКЛР.

Методика експерименту. Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах після випалу було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Відносне подовження матеріалу при нагріванні $\Delta l_H - l_K$ визначали на вертикальному кварцовому дилатометрі.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^{-7}$, (град⁻¹) розраховують для кожного температурного інтервалу $t_H - t_K$, де t_H – початкова температура зразку, °С або температура приміщення; t_K – кінцева температура зразку, °С при початковій довжині зразку l_H , (мм), абсолютному подовженню його $\Delta l_{t_H - t_K}$, (мм) та поправці до приладу K , ($\mu \cdot \text{мм}^{-1}$) за формулою 2:

$$\alpha_{t_H - t_K} = \frac{1000 \cdot \Delta l_{t_H - t_K} + K \cdot l_H}{1000 \cdot (t_K - t_H) \cdot l_H} \quad (1)$$

Відносне подовження матеріалу, яке виражене в відсотках, при тих же значеннях t_H , t_K , l_H , $\Delta l_{t_H - t_K}$ та K розраховують за формулою 1:

$$\Delta_{t_H - t_K} = \frac{1000 \cdot \Delta l_{t_H - t_K} + K \cdot l_H}{10 \cdot l_H} \quad (2)$$

Експериментальні результати та їх обговорення. В роботі при вивченні склоутворення в системі $Na_2O-CaO-RO_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ було синтезовано 12 складів дослідних біосумісних стекол (БС).

Для визначення впливу кристалічної фази на ТКЛР дослідних стекол було проведено їх рентгенофазовий аналіз (РФА) після варки та дилатометричні дослідження. За даними РФА дослідні кальційсилікофосфатні стекла характеризуються різною кристалізаційною здатністю після варки.

Так, в стеклах БС–1 та БС–3, які характеризуються співвідношенням $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 = 1,5$ та вмістом SiO_2 50 мол. %, спостерігається значна кількість кристалічних фаз кварцу та кристобаліту після варки. Найвищий вміст ГАП у склі БС-1 пояснюється сумісним впливом каталізаторів кристалізації TiO_2 , ZrO_2 та Al_2O_3 . Скло БС-3 характеризується незначною наявністю кристалічних фаз ГАП, рутилу та анатазу.

Стекла БС–5 та БС–7 характеризуються співвідношенням $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 = 1,5$ та вмістом SiO_2 50 мол. %. Однак, в даних стеклах спостерігається значно менший вміст ГАП, у порівнянні зі склом БС–1, та незначний вміст кристалічних фаз $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$, кварцу та кристобаліту. Скло БС–7 також містить незначну кількість рутилу та ZrTiO_4 .

Стекла БС–11 та БС–12 характеризуються співвідношенням $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 = 4$ та вмістом SiO_2 55 мол. %. Скло БС–11 відзначається високим вмістом ГАП після варки. У склі БС-12, у порівнянні зі склом БС–11, спостерігається деяке зниження вмісту ГАП, однак відзначається інтенсивна кристалізація ZrTiO_4 та незначний вміст кварцу, кристобаліту та рутилу.

За даними дилатометричних досліджень найвищим показником ТКЛР в температурному інтервалі 25 – 800 °С характеризується дослідне скло БС–1, оскільки характеризується значною кількістю кристобаліту та ГАП (табл.). Зниження вмісту ГАП та поява кристалічних фаз рутилу та анатазу в склі БС–3 значно позначається на зниженні ТКЛР до $67,29 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ в температурному інтервалі 25 – 700 °С.

Для стекол БС–5 та БС–7 зниження вмісту фосфатів кальцію, у порівнянні зі склом БС–1, призводить до загального зниження ТКЛР. Для скла БС–7 зниження ТКЛР також пов'язане з наявністю в його складі кристалічних фаз анатазу, рутилу та титанату цирконію.

Зниження вмісту оксиду натрію до 10 мол. % в стеклах БС–11 та БС–12 призводить до деякого зниження ТКЛР в температурному інтервалі 25 – 800 °С до $98 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ та $95 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ відповідно. Скло БС–11 характеризується високим вмістом ГАП, однак вміст V_2O_5 5 мол. % значною мірою впливає на зниження ТКЛР даного скла, у порівнянні зі склом БС–1, яке містить таку ж кількість ГАП. У склі БС–12 зниження вмісту ГАП та високий вміст ZrTiO_4 , у порівнянні зі склом БС–11, компенсується наявністю в ньому кварцу та кристобаліту, і тому показник ТКЛР для даних стекол є практично однаковим.

За кривими відносного подовження $\Delta l/l$, % дослідних стекол були визначені важливі характеристичні температури необхідні для режиму термообробки стекол: температура склування T_g , та дилатометрична температура розм'якшення $T_{\text{дил.}}$, які знаходяться в межах відповідно 400 – 500 та 600 – 700 °С (табл., рис.).

Отже, за даними РФА та дилатометричними дослідженнями дослідних біосумісних стекол у якості основи для одержання ситалів для кісткового ендопротезування були обрані стекла БС–7, БС–11, БС–12 з ТКЛР в межах $86 - 98 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, зокрема, за рахунок кристалізації гідроксіапатиту та титанату цирконію.

Таблиця – Значення ТКЛР, температура склування та температура розм'якшення дослідних стекол

Дослідні стекла БС						
Температурний інтервал, T _g , T _{дил.} , °С	1	3	5	7	11	12
	Значення ТКЛР ($\alpha \cdot 10^{-7}$), град ⁻¹					
25-100	89	11,07	49	8	15	8
25-200	92	80,29	107	55	66	55
25-300	97,78	94,44	112	78	80	68
25-400	100,2	90,26	120	81	95	73
25-500	107,07	90,12	121	100	109	94
25-600	119,06	83,74	132	109	113	104
25-700	114,34	67,29	111	99	120	103
25-800	115,11	–	–	86	98	95
T _g	400	400	500	400	400	400
T _{дил.}	700	600	600	700	700	700

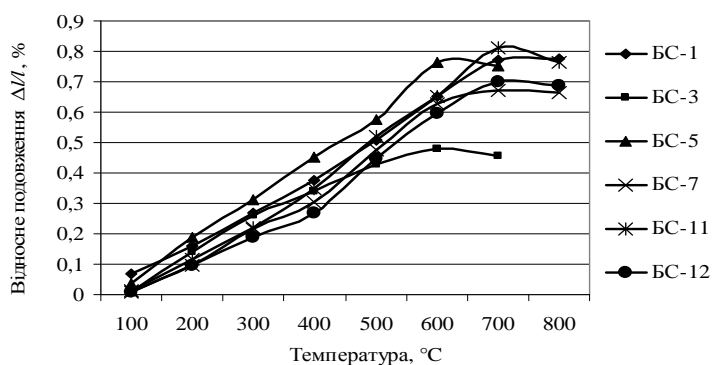


Рис. Відносне подовження дослідних стекол

Висновки. За комплексом проведених досліджень встановлено, що для дослідних біосумісних стекол величина ТКЛР знаходиться в межах від 67 до $115 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ і залежить від кількісного співвідношення кристалічних фаз. В області висококремнеземистих стекол показники ТКЛР визначаються вмістом ГАП та ZrTiO₄. Для стекол з вмістом SiO₂ 50 мол. % ТКЛР пов'язаний з інтенсивною кристалізацією ГАП, кристобаліту та рутилу.

Список літератури: 1. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / Саркисов П.Д. – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997. – 218 с. 2. Мاستрюкова Д.Л. Стеклокерамика с регулируемой пористой структурой для медицины / Д.Л. Мاستрюкова, Б.И. Белецкий, О.В. Полухина // Стекло и керамика. – 2007. – № 4. – С. 23 – 26. 3. Шпак А.П. Апатиты / Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. – К. : Академперіодика, 2002. – С. 412. 4. Каназава Т. Неорганические фосфаты / Каназава Т. ; пер. с англ.; под. ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. – К. : Наукова думка. 1998. С. 38. 5. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов / Павлушкин Н.М. – М. : Стройиздат, 1979. – 360 с. 6. Pat. 4,758,542 USA, C04B 35/46; C04B 35/49. Low thermal expansion ZrTiO₄ – Al₂TiO₅ – ZrO₂ / Frederick J. Parker, assignee W.R. Grace & Co. – № 82,698; Filled Aug. 7, 1987; date of patent Jul. 19, 1988. P. 20. 7. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие / Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.; под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 483 с.

Надійшла до редколегії 15.01.11